

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-226411

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

C08F 8/00

(21)Application number : 11-027532

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 04.02.1999

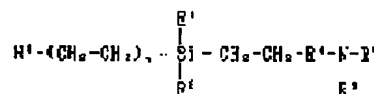
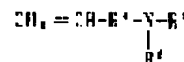
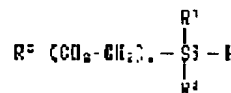
(72)Inventor : ITO KOJI  
NAKAMURA GENICHI

## (54) POLYETHYLENE WAX

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyethylene wax having reactivity with the surface of inorganic matter and improved compatibility with organic matter by reacting a polymer obtained by polymerizing ethylene in the presence of an alkyllithium with a silane compound.

SOLUTION: Ethylene and 0.3-25 mol, per mol of ethylene, of an alkyllithium, and 0.1-100 mol, based on the alkyllithium, tertiary amine are added to a hydrocarbon solvent and reacted at a temperature of 0-150° C under a pressure of 0.0098-7.8 MPa to obtain an ethylene polymer. This polymer is reacted with a silane compound of formula I at 0-150° C for 1-24 hr to obtain a polyethylene wax of formula II. It is also possible that the polyethylene wax is reacted with a vinyl-terminated tertiary amine of formula III to obtain a polyethylene wax of formula IV. In the formulae, R1 and R2 are each a 1-10C monovalent hydrocarbon group; R3 is a 1-6C alkyl; (n) is 4-300 on the average; X is a leaving group; R4 is a 1-30C divalent hydrocarbon group; and R5 and R6 are each a 1-10C monovalent hydrocarbon group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226411

(P2000-226411A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 8/00

識別記号

F I

C 0 8 F 8/00

テームト\* (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-27532

(22) 出願日 平成11年2月4日 (1999.2.4)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 伊藤 康志

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 中村 元一

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

Fターム(参考) 4J100 AA02P BA31H BA71H CA01

CA31 HA61 HA62 HC45 HC48

HC77 HC79 JA61

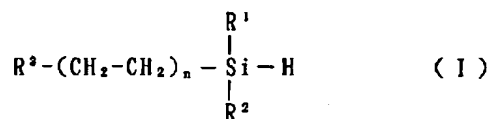
(54) 【発明の名称】 ポリエチレンワックス

(57) 【要約】

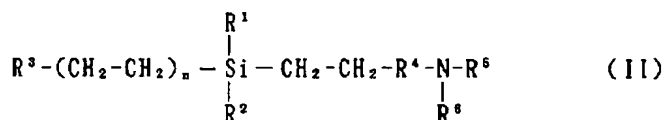
【課題】 化粧品分野や車用ワックスに有用なポリエチレンワックスの提供。

【解決手段】 式(I)で表されるポリエチレンワックス、式(II)で表されるポリエチレンワックス、及びそれらの製造法。

【化1】



【化2】

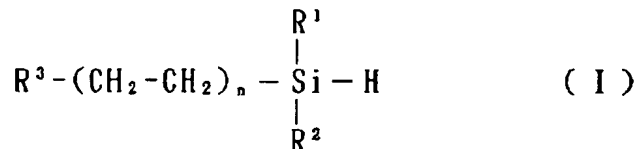
(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は炭素数1～10の1価炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～6のアルキル基、 $n$ は平均値が4～300の数、 $R^4$ は炭素数1～10の2価炭化水素基、 $R^5$ 及び $R^6$ は炭素数1～10の1価炭化水素基を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)で表されるポリエチレンワック

ス。

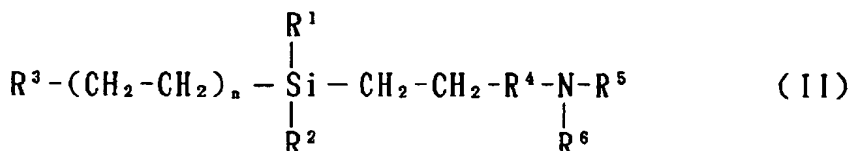
【化1】



(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なって炭素数1～10の1価炭化水素基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～6のアルキル基、 $n$ は平均値が4～300の数を示す。)

【請求項2】 アルキルリチウムを用いてエチレンを重合し、この重合物と式(III)

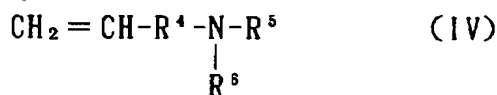
【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $n$ は前記の意味を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～10の2価炭化水素基、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって炭素数1～10の1価炭化水素基を示す。)

【請求項4】 前記式(I)で表されるポリエチレンワックスと、式(IV)

【化4】



(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は前記の意味を示す。)で表される末端ビニル基含有3級アミンを反応させる、請求項3記載のポリエチレンワックスの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化粧品分野や車用ワックスに有用なポリエチレンワックス及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】無機物表面を疎水化し、有機物との親和性を高めようとする試みは、数多く行われており、例えば、シランカップリング剤がある。一般のシランカップリング剤は片方に有機物との反応性官能基を有し、片方に無機物表面と結合を形成するアルコキシシラン部分を有する。また、化粧品用に用いられる表面処理剤に、粧配規記載のハイドロジェンメチルポリシロキサンがある。これは、反応性の高

(式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は前記の意味を示し、 $\text{X}$ は脱離基を示す。)で表されるシラン化合物を反応させる、請求項1記載のポリエチレンワックスの製造法。

【請求項3】 式(II)で表されるポリエチレンワックス。

【化3】

い水素-ケイ素結合と無機物表面の金属水酸化物部分との脱水素反応により、無機物表面にメチルポリシロキサンを局在化させるものである。

【0003】しかし、シランカップリング剤処理は有機物との反応が必要であり、非反応性のものとの相溶化は難しく、ハイドロジェンメチルポリシロキサン処理はシリコン以外の有機物とは相溶性が乏しいものであった。そのため、無機物表面と反応性の高いケイ素-水素結合等を有し、非反応性でありながら、汎用有機物との相溶性に富む、長鎖アルキル基等を有する化合物が求められていた。

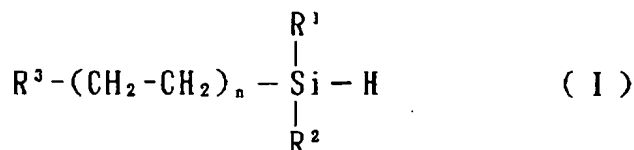
【0004】一方、ワックスに極性基を導入する試みは数多く行われており、酸化反応により、水酸基やカルボキシル基を導入する検討が行われている。しかし、化粧品の毛髪コンディショニング剤として用いたり、車用の艶出しワックスとして用いる場合、対する毛髪や塗装の表面が陰イオンに帯電しているため、陽イオン性の官能基を有するものが求められていた。本発明の課題は、化粧品分野や車用ワックスに有用なポリエチレンワックスを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(I)で表されるポリエチレンワックス(以下ポリエチレンワックス(I)と略記)及びその製造法を提供する。

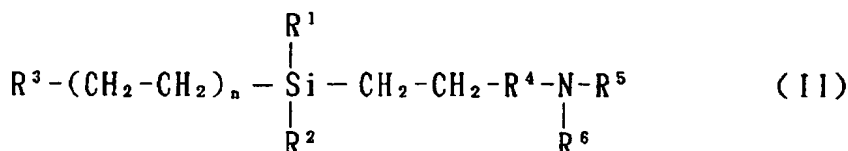
【0006】

【化5】



【0007】（式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一又は異なって炭素数1～10の1価炭化水素基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～6のアルキル基、 $n$ は平均値が4～300の数を示す。）

さらに本発明は、ポリエチレンワックス（I）を製造中



【0009】（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $n$ は前記の意味を示し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～10の2価炭化水素基、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって炭素数1～10の1価炭化水素基を示す。）で表されるポリエチレンワックス（以下ポリエチレンワックス(II)と略記）及びその製造法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】式（I）において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1～10の1価炭化水素基であり、好ましくはメチル基あるいはフェニル基である。 $\text{R}^3$ は炭素数1～6のアルキル基であり、好ましくは $n$ -ブチル基あるいは $\text{sec}$ -ブチル基である。 $n$ は平均値が4～300の数を示し、配合時の溶媒への溶解性の点で、平均値が14～50であることが好ましい。

【0011】ポリエチレンワックス（I）は、アルキルリチウムを用いてエチレンを重合し、この重合物と式（II）

【0012】

【化7】



【0013】（式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は前記の意味を示し、 $\text{X}$ はハロゲン、アルコキシ基等の脱離基を示す。）で表されるシラン化合物（以下シラン化合物(III)と略記）を反応させることにより得られる。アルキルリチウムのアルキルとしては、 $n$ -ブチル、 $\text{sec}$ -ブチル、 $\text{tert}$ -ブチル等が例示される。

【0014】エチレンの重合は、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒中、アルキルリチウムと、活性化剤として、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン等の3級アミンを共存させ、エチレンを導入することにより、円滑に進行する。これらの仕込み量は任意でよいが、生成ポリエチレンの

間体として得られる、式（II）

【0008】

【化6】

溶解性を考慮して、炭化水素系溶媒はエチレン導入重量の50%以上加えることが好ましい。3級アミンはアルキルリチウムに対して0.1～100モル%使用することが好ましい。アルキルリチウムの添加量は、エチレン1モルに対して0.3～25モル%が好ましい。

【0015】反応温度は生成ポリエチレンが炭化水素系溶媒に溶解する温度であればよく、0～150℃、エチレンの導入圧力は0.0098～7.8MPaであり、反応時間はこれらによって左右される。

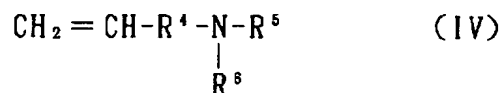
【0016】シラン化合物(III)はポリエチレン溶液に添加してもよいし、逆にシラン化合物(III)にポリエチレン溶液を加えてもよい。本反応の反応条件はエチレン重合条件と同様でよく、1～24時間程度で反応は完結する。添加するシラン化合物（III）は溶媒で希釈してもよい。

【0017】生成する塩、溶媒、アミンは抽出、吸着等各化合物に適した処理によって除去することもできるが、そのまま用いることもできる用途であれば、中和処理をするだけで製品化することも可能である。このようにして分子末端にケイ素-水素結合を有するポリエチレンワックス（I）が得られる。

【0018】ポリエチレンワックス(II)は、ポリエチレンワックス（I）と、式（IV）

【0019】

【化8】



【0020】（式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は前記の意味を示す。）で表される末端ビニル基含有3級アミン（以下3級アミン(IV)と略記）を反応させることにより得られる。

【0021】式（II）において、 $\text{R}^4$ は炭素数1～10の2価炭化水素基であり、メチレン基、ポリメチレン基あるいは一部にフェニレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）を含むポリメチレン基が好ましい。 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ はそれぞれ炭素数1～10の1価炭

化水素基であり、好ましくはメチル基である。

【0022】3級アミン(IV)は、ポリエチレンワックス(I)に添加してもよいし、逆に3級アミン(IV)にポリエチレンワックス(I)を加えてもよい。本反応の反応条件はエチレン重合条件と同様でよく、1~24時間程度で反応は完結する。添加する3級アミン(IV)は溶媒で希釈してもよい。本反応は、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒(例えば、白金等の金属錯体)をポリエチレンワックス1モルに対して好ましくは0.01~1モル%使用する。

【0023】

【実施例】実施例1(末端ジメチルシリルポリエチレンの合成)

窒素置換した1Lのオートクレーブに乾燥シクロヘキサン400mL、ジピペリジノエタン4.3mL、n-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液(1.6mol/L)12.5mL(0.02モル)を仕込み、反応系の温度を50℃、エチレンガス導入圧力を0.39MPaに保ちながら、エチレンガスを7.62L導入して重合を行った。ジメチルクロロシラン5.0mLを前述の重合混合物中に窒素気流下、滴下した。滴下終了後、50℃で1時間反応させた後、反応混合物を冷メタノール2Lに投入し、得られた白色固体を濾取した。室温、窒素気流下で乾燥させ、白色粉末状固体を得た。生成物の収量は9.8g。

【0024】得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示す。このスペクトルには、0.6ppmにSi-CH<sub>2</sub>、0.1ppmにSi-CH<sub>3</sub>、3.8~3.9ppmにSi-Hのシグナルが観測された。各シグナルの積分値から、得られた生成物は前記式(I)において、R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>、R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、n=平均16、末端シラン導入率95%であることがわかった。

【0025】実施例2(末端ジメチルアミノプロピルジメチルシリルポリエチレンの合成)

200mLのフラスコに、乾燥トルエン4.0g、実施例1で得られた末端ジメチルシリルポリエチレン1.0g、ジメチルアリルアミン1.0gを入れ、オイルバス上で60℃に加熱し、全ての原料が均一に溶解したことを確認した後、触媒として、塩化白金酸(1%トルエン溶液)0.1gを添加した。加熱攪拌を続け、17時間反応を行った。反応混合物を冷メタノール1Lに投入し、得られた白色固体を濾取した。室温、窒素気流下で乾燥させ、白色粉末状固体を得た。生成物の収量は1.0g。

【0026】得られた生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図2に示す。このスペクトルは、3.8~3.9ppmのSi-Hのシグナルが消失し、0.1ppmのSi-CH<sub>2</sub>に特徴的なシグナルが一重線となったことから、Si-Hが消費されたことがわかり、2.2ppmにN-CH<sub>3</sub>のシグナルが観測されたことからアミンが導入されたことがわかった。各シグナルの積分値から、得られた生成物は前記式(II)において、R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>5</sup>=R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>、R<sup>3</sup>=CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、R<sup>4</sup>=CH<sub>2</sub>、n=平均16、末端アミン導入率98%であることがわかった。

【0027】

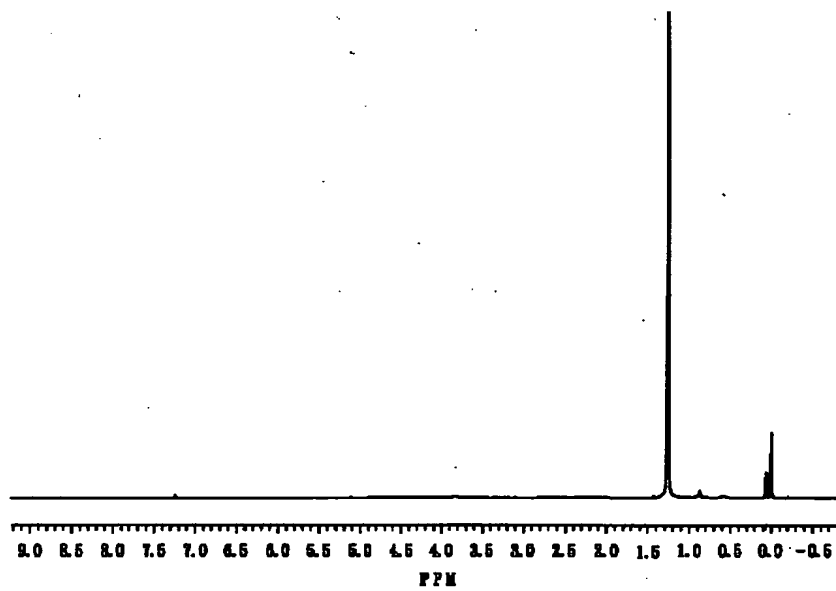
【発明の効果】本発明によれば、無機物表面と反応し、有機物との相溶性を向上させる分子末端にケイ素-水素結合を有するポリエチレンワックス、及び毛髪、塗装表面等に親和性が高いワックス被膜を形成できる分子末端に3級アミノ基を有するポリエチレンワックスを収率良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた末端ジメチルシリルポリエチレンの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図2】実施例2で得られた末端ジメチルアミノプロピルジメチルシリルポリエチレンの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図1】



【図2】

